



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 20 116 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 20 116.8
㉔ Anmeldetag: 6. 5. 98
㉕ Offenlegungstag: 11. 11. 99

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 07 C 255/41
C 07 D 227/04
C 09 K 15/04
C 08 K 5/11
C 08 K 5/315
C 08 K 5/07
C 08 K 5/15
C 08 K 5/3462
C 08 K 5/527
C 08 K 5/3415
C 08 K 5/3432
C 09 D 7/12

// C09K 15/06, 15/20, 15/32, C07C 255/40, 255/34, 69/738, 69/618, 49/683, 49/223, C07F 9/6574 (C07D 319/06, C07M 9:00)-
C07D 321/08, 239/52, 243/06, 243/14, 295/04, 327/00

㉚ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

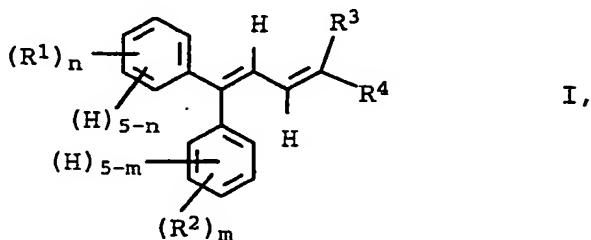
㉚ Erfinder:
Habeck, Thorten, Dr., 67149 Meckenheim, DE;
Haremza, Sylke, Dr., 69151 Neckargemünd, DE;
Trauth, Hubert, 67373 Dudenhofen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

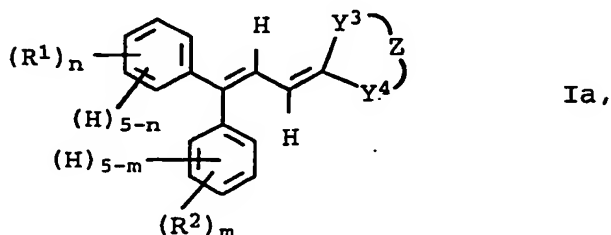
⑤4 Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für nicht lebendes organisches Material

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I

wobei die Variablen R¹, R², R³, R⁴, Y³, Y⁴, Z, n und m die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben.



als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für nicht lebendes organisches Material, nicht lebendes organisches Material, welches solche 4,4-Diarylbutadiene als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren enthält, und neue 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia



DE 198 20 116 A 1

DE 198 20 116 A 1

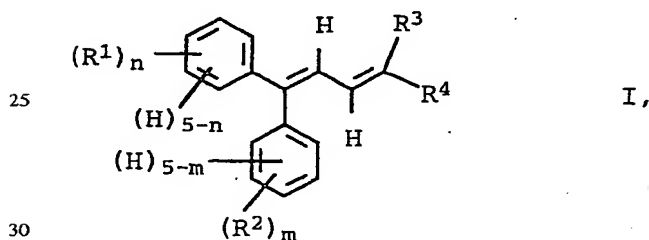
Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für nicht lebendes organisches Material, nicht lebendes organisches Material, welches 4,4-Diarylbutadiene als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren enthält, und neue 4,4-Diarylbutadiene.

Substituierte 5-Arylpentadiensäureester sind aus der Schrift US 4,950,467 als Zusätze zu Zusammensetzungen, welche Substrate vor der Einwirkung von UV-Strahlung schützen, bekannt. Erwähnt werden hierbei als mögliche Substrate auch Kunststoffe. Im weiteren befaßt sich diese Schrift jedoch ausschließlich mit der Herstellung von Zusammensetzungen, welche dem Schutz der Haut von warmblütigen Lebewesen gegen die Einwirkung von UV-Strahlung dienen. Als solche Zusammensetzungen sind beispielsweise Sonnenschutz-, Haarspray- oder Lippenstiftformulierungen beschrieben. Die in dieser Patentschrift genannten Monoaryl-substituierten Verbindungen haben jedoch den Nachteil, daß sie nicht genügend photostabil sind und damit für andere Anwendungen keine ausreichende Langzeitstabilität besitzen.

In der Deutschen Patentanmeldung 197 55 649.3 wird die Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen beschrieben. In dieser Schrift findet sich jedoch kein Hinweis darauf, daß man solche Verbindungen auch zum Schutz von nicht lebendem organischem Material verwenden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Lichtschutzmittel bzw. Stabilisatoren bereitzustellen, die einen wirkungsvollen Schutz für nicht lebendes organisches Material, insbesondere für Kunststoffe, Kunststoffdispersionen, Lacke oder photographische Emulsionen oder Schichten, mit sich bringen.

Demgemäß wurde die Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der allgemeinen Formel I



in der das Diensystem in der Z,Z-, Z,E-, E,Z-, oder E,E-Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₂₀-Arylamino, C₁-C₂₀-Dialkylamino, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

R³ CO₂R⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, SO₂R⁵, SO₃R⁵, PO(OR⁵)(OR⁶), C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

R⁴ Wasserstoff, CO₂R⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, SO₂R⁵, SO₃R⁵, PO(OR⁵)(OR⁶), C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl, oder

R³ und R⁴ können auch zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C₃-C₁₀-Cycloalkylen, C₃-C₁₀-Cycloalkenyliden, C₆-C₁₀-Bicycloalkylen oder C₆-C₁₀-Bicycloalkenyliden bilden, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Carbonylgruppen ersetzt sein können,

R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, in welchem bis zu sechs Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl), N(C₆-C₂₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu sechs Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl), N(C₆-C₂₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl, oder

die Reste R⁵ und R⁶ der Gruppierungen CONR⁵R⁶ oder PO(OR⁵)(OR⁶) können auch zusammen eine C₂-C₅-Alkylen- oder C₂-C₅-Alkenylenbrücke bilden, welche im Falle einer C₂-Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, und in welcher zwei benachbarte Kohlenstoffatome Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein können, oder

der Rest R⁵ der Gruppierungen CO₂R⁵, SO₂R⁵ oder SO₃R⁵ oder einer der Reste R⁵ oder R⁶ der Gruppierungen CONR⁵R⁶ oder PO(OR⁵)(OR⁶) des Restes R³ kann auch zusammen mit dem Rest R⁵ der Gruppierungen CO₂R⁵, SO₂R⁵ oder SO₃R⁵ oder einem der Reste R⁵ oder R⁶ der Gruppierungen CONR⁵R⁶ oder PO(OR⁵)(OR⁶) des Restes R⁴ eine C₁-C₅-Alkylen- oder C₂-C₅-Alkenylenbrücke bilden, welche im Falle einer C₁-Alkylen- oder C₂-Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, und in welcher zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C₂-C₅-Alkylen- oder C₂-C₅-Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein können, und

n und m nehmen jeweils unabhängig voneinander Werte von 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 an

als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für nicht lebendes organisches Material, insbesondere für Kunststoffe, Kunststoffdispersionen, Lacke oder photographische Emulsionen oder Schichten, gefunden.

Als C₁-C₂₀-Alkylreste für R¹ bis R⁶ seien verzweigte oder unverzweigte Alkylketten, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Di-

methylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

Als C_2 - C_{20} -Alkenylreste für R^1 bis R^6 seien verzweigte oder unverzweigte Alkenylketten, wie z. B. Vinyl, Propenyl, Isopropenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 1-Heptenyl, 2-Heptenyl, 1-Octenyl, 2-Octenyl, 1-Nonenyl, 2-Nonenyl, 1-Decenyl, 2-Decenyl, 1-Undecenyl, 2-Undecenyl, 1-Dodecenyl, 2-Dodecenyl, 1-Tridecenyl, 2-Tridecenyl, 1-Tetradecenyl, 2-Tetradecenyl, 1-Pentadecenyl, 2-Pentadecenyl, 1-Hexadecenyl, 2-Hexadecenyl, 1-Heptadecenyl, 2-Heptadecenyl, 1-Octadecenyl, 2-Octadecenyl, 1-Nonadecenyl, 2-Nonadecenyl, 1-Eicosenyl oder 2-Eicosenyl genannt.

Als C_3 - C_{10} -Cycloalkylreste für R^1 bis R^6 seien verzweigte oder unverzweigte Cycloalkylketten, wie z. B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Ethylcyclopropyl, 1-Propylcyclopropyl, 1-Butylcyclopropyl, 1-pentylcyclopropyl, 1-Methyl-1-Butylcyclopropyl, 1,2-Dimethylcyclopropyl, 1-Methyl-2-Ethylcyclopropyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl genannt.

Als C_3 - C_{10} -Cycloalkenylreste für R^1 bis R^6 seien verzweigte oder unverzweigte Cycloalkenylketten mit einer oder mehreren Doppelbindungen, wie z. B. Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3-Cyclohexadienyl, 1,4-Cyclohexadienyl, Cycloheptenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, 1,5-Cyclooctadienyl, Cyclooctatetraenyl, Cyclononenyl oder Cyclodecyl genannt.

Als C_6 - C_{10} -Bicycloalkyl- oder Bicycloalkenylreste für R^3 bis R^6 seien gesättigte oder ungesättigte C_6 - C_{10} bicyclische Ringsysteme, wie z. B. Bicyclo[2.1.1]hexan, Bicyclo[2.1.1]hex-2-en, Norbornan (Bicyclo[2.2.1]heptan) oder Adamantan und insbesondere auch bicyclische Terpene wie Pinan-, Pinen-, Borne- und Campherderivate genannt.

Als C_1 - C_{20} -Alkoxyreste für R^1 und R^2 kommen solche in Betracht, welche sich z. B. von den bereits oben genannten C_1 - C_{20} -Alkylresten ableiten.

Als C_1 - C_{20} -Alkoxy-carbonylreste für R^1 und R^2 kommen solche in Betracht, welche sich z. B. von den zuvor genannten C_1 - C_{20} -Alkoxyresten ableiten.

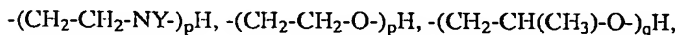
Als C_1 - C_{20} -Alkylamino- und C_1 - C_{20} -Dialkylaminoreste für R^1 und R^2 kommen solche in Betracht, welche sich z. B. von den bereits oben genannten C_1 - C_{20} -Alkylresten ableiten. Die Alkylreste der C_1 - C_{20} -Dialkylaminoreste können unterschiedlich sein. Vorzugsweise sind sie jedoch gleich.

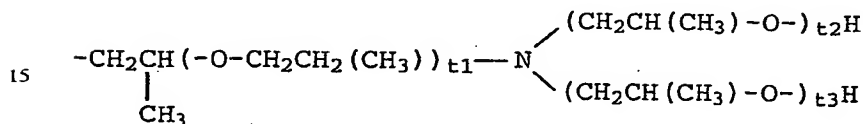
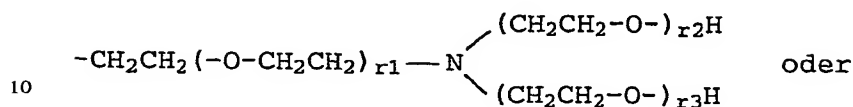
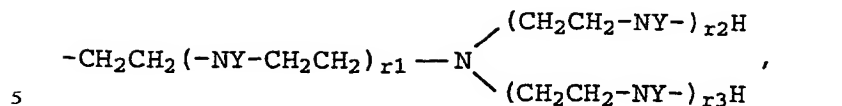
Unter Aryl für R^1 bis R^6 sind aromatische Ringe oder Ringsysteme mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren Resten wie Halogen, z. B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, C_1 - C_4 -Dialkylamino, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein können, wobei die Alkylreste in den gegebenenfalls vorhandenen Substituenten bereits unter den zuvor aufgeführten C_1 - C_{20} -Alkylresten genannt sind. Bevorzugt sind gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Methoxyphenyl und Naphthyl.

Unter Heteroaryl für R^1 bis R^6 sind Reste zu verstehen, welche sich z. B. von Pyrrol, Furan, Thiophen, Ppyrazol, Isoxazol, Isothiazol, Imidazol, 1H-1,2,3-Triazol, 1H-1,2,4-Triazol, Pyridin, Pyrazin, Pyridazin, 1H-Azepin, 2H-Azepin, Oxazol, Thiazol, 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,4-Thiadiazol sowie gegebenenfalls den benzo- oder dibenzoanellierten Ringen, wie z. B. Chinolin, Isochinolin, Indol, Benzo[b]furan (Cumaron), Benzo[b]thiophen (Thionaphthen), Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, 1H-Indazol, Indoxazol, Benzo[d]isothiazol, Anthranil, Benzimidazol, Benzoxazol, Benzothiazol, Cinnolin, Phthalazin, Chinazolin, Chinoxalin oder Phenazin ableiten und die gegebenenfalls mit einem oder mehreren Resten wie Halogen, z. B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, C_1 - C_4 -Dialkylamino, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein können, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Alkylsubstituenten bereits unter den zuvor aufgeführten C_1 - C_{20} -Alkylresten genannt sind. Im Falle der Reste R^1 und R^2 kann die Anbindung der Heteroaryl-Reste an die Benzolringe jeweils über ein Kohlenstoff- oder Stickstoffatom erfolgen, im Falle der Reste R^3 bis R^6 erfolgt die Anbindung jeweils über ein Kohlenstoffatom des Heteroaryl-Restes. In ersterem Fall erfolgt die Anbindung des Restes dabei über ein Stickstoffatom, welches im zugrunde liegenden Heteroaromaten ein Wasserstoffatom trägt.

Die Reste R^3 und R^4 können zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind und welches Bestandteil der Butadien-Einheit ist, ein C_3 - C_{10} -Cycloalkyliden, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyliden, C_6 - C_{10} -Bicycloalkyliden oder C_6 - C_{10} -Bicycloalkenyliden bilden, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch Carbonylgruppen ersetzt sein können. C_3 - C_{10} -Cycloalkyl-, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl-, C_6 - C_{10} -Bicycloalkyl- oder C_6 - C_{10} -Bicycloalkenyl-Gruppen, aus welchen sich die C_3 - C_{10} -Cycloalkyliden-, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyliden-, C_6 - C_{10} -Bicycloalkyliden- oder C_6 - C_{10} -Bicycloalkenyliden-Gruppen ableiten lassen, wurden bereits weiter oben beispielhaft aufgeführt.

Für die Reste R^5 und R^6 kommen als C_1 - C_{20} -Alkyl, in welchem bis zu sechs Gruppen CH_2 durch NH, N(C_1 - C_{20} -Alkyl), N(C_6 - C_{20} -Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu sechs Gruppen CH durch N ersetzt sind, z. B. in Frage:





wobei

20 p Werte von 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und

q Werte von 1, 2, 3, 4 oder 5 annehmen kann,

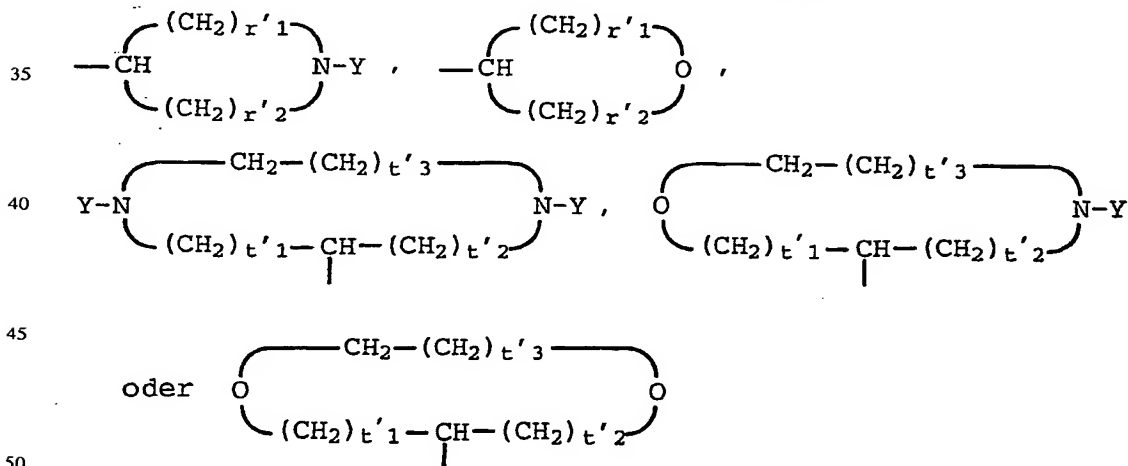
r₁ Werte von 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 annehmen kann, r₂ und r₃ Werte von 1, 2, 3, 4 oder 5 annehmen können und

t₁ Werte von 0, 1, 2, 3 oder 4 annehmen kann, t₂ und t₃ Werte von 1, 2, 3 oder 4 annehmen können, und weiterhin gilt:

$$25 \quad 2 \leq r_1 + r_2 + r_3 \leq 5 \text{ und } 2 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 4.$$

Y steht für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl, d. h. NY bezeichnet Gruppen NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl) oder N(C₆-C₂₀-Aryl).

30 Für die Reste R⁵ und R⁶ kommen als C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl), N(C₆-C₂₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sind, z. B. in Frage:



wobei

r'₁ und r'₂ unabhängig voneinander Werte von 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 und

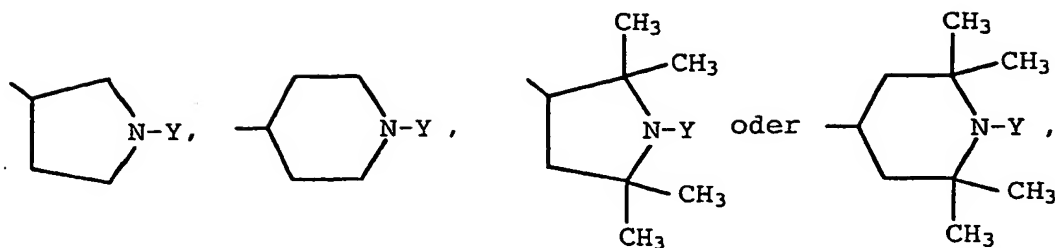
55 t'₁, t'₂ und t'₃ unabhängig voneinander Werte von 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 annehmen können, und weiterhin gilt:

$$1 \leq r'_1 + r'_2 \leq 8 \text{ und } t'_1 + t'_2 + t'_3 \leq 6.$$

60 Y steht für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl, d. h. NY bezeichnet Gruppen NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl) oder N(C₆-C₂₀-Aryl).

Weiter können ein oder mehrere Wasserstoffatome der CH- oder CH₂-Gruppen in den beispielhaft gezeigten Ringsystemen durch C₁-C₄-Alkyl ersetzt sein, wobei die Summe aus der Anzahl der Ringatome und der Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen kleiner oder gleich 10 ist. Solche gegebenenfalls vorhandenen C₁-C₄-Alkylsubstituenten wurden bereits unter den vorher aufgeführten C₁-C₂₀-Alkylresten genannt. Bevorzugt ist als Substituent Methyl.

65 Vorzugsweise kommen Cycloalkylreste in Betracht, in welchen eine CH₂-Gruppe durch NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl) oder N(C₆-C₂₀-Aryl) ersetzt ist und in welchen gegebenenfalls ein oder mehrere C₁-C₄-Alkylsubstituenten, vorzugsweise Methylsubstituenten, vorliegen, z. B.:



wobei Y für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl steht. Beispiele für in Frage kommendes C₁-C₂₀-Alkyl wurden bereits weiter oben aufgeführt.

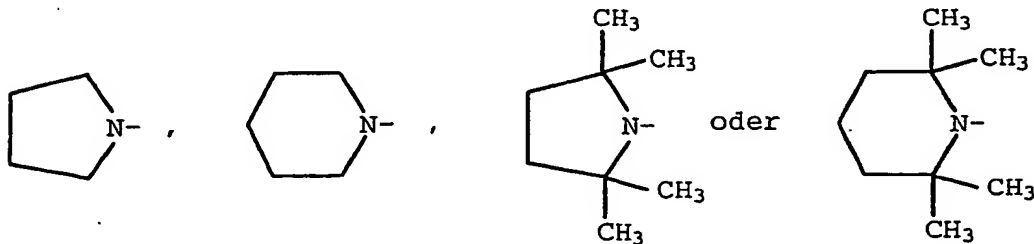
Beispiele für in Frage kommendes C₁-C₂₀-Alkyl in den Gruppen NY wurden bereits weiter oben aufgeführt.

Beispiele für in Frage kommendes C₆-C₂₀-Aryl in den Gruppen NY sind z. B. gegebenenfalls mit bis zu zwei C₁-C₇-Alkyl-, mit bis zu drei C₁-C₄-Alkyl-, mit bis zu vier C₁-C₃-Alkyl- oder mit bis zu fünf Methyl- oder Ethylresten substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls mit bis zu zwei C₁-C₅-Alkyl, mit bis zu drei C₁-C₃-Alkyl- oder mit bis zu vier Methyl- oder Ethylresten substituiertes Naphthyl, wobei solche gegebenenfalls vorhandenen Alkylsubstituenten bereits unter den vorher aufgeführten C₁-C₂₀-Alkylresten genannt sind.

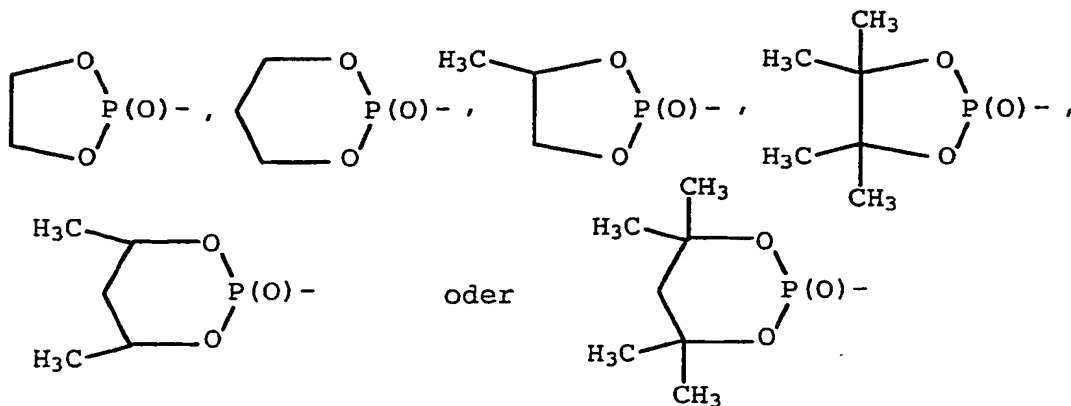
Weiter können die Reste R⁵ und R⁶ der Gruppierungen CONR⁵R⁶ oder PO(OR⁵)(OR⁶) auch zusammen eine C₂-C₅-Alkylenbrücke bilden, welche mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann. Bevorzugt ist hierbei als Substituent Methyl. Z.B. sind dies -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -CH(CH₃)-CH₂-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)H-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-(CH₂)₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-(CH₂)₃-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-(CH₂)₃-CH(CH₃)- oder -C(CH₃)₂-(CH₂)₃-C(CH₃)₂-.

Vorzugsweise kommen im Falle der Gruppierung CONR⁵R⁶ C₄- oder C₅-Alkylenbrücken, im Falle der Gruppierung PO(OR⁵)(OR⁶) C₂- oder C₃-Alkylenbrücken in Betracht.

Im Falle der Gruppierung CONR⁵R⁶ sind bevorzugte Reste z. B.:

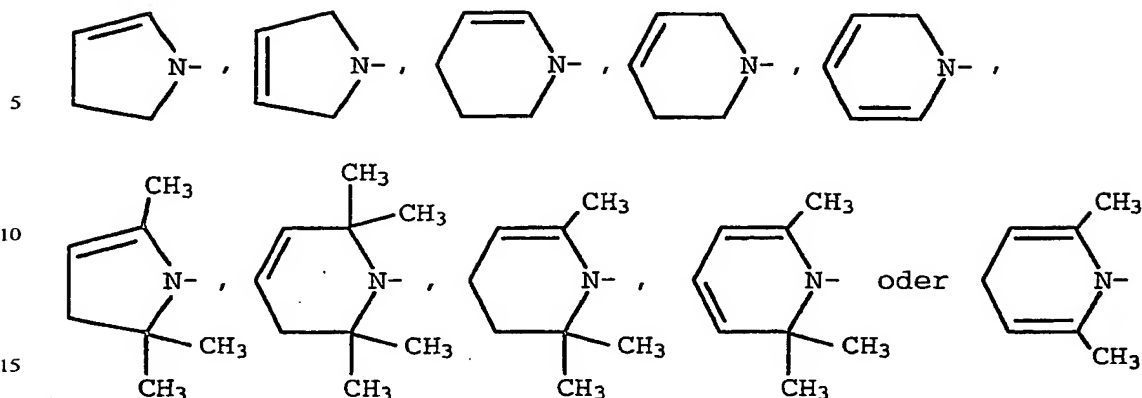


Im Falle der Gruppierung PO(OR⁵)(OR⁶) sind bevorzugte Reste z. B.:

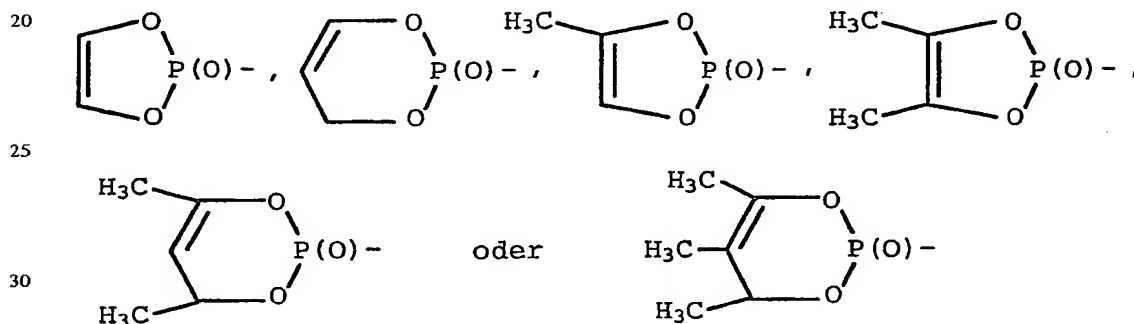


Weiter können die Reste R⁵ und R⁶ der Gruppierungen CONR⁵R⁶ oder PO(OR⁵)(OR⁶) auch zusammen eine C₂-C₅-Alkenylenbrücke bilden, welche im Falle einer C₂-Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, im Falle einer C₃-, C₄- oder C₅-Alkenylenbrücke mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann. Bevorzugt ist hierbei als Substituent Methyl. Z.B. sind dies Alkenylenbrücken -CH=CH-, -CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH₂-CH=CH-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-CH=C(CH₃)-, -CH₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=CH-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH=CH-CH=CH-, -CH=C(CH₃)-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)=CH-CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)=C(CH₃)-C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH=CH-CH₂-CH=CH- oder -CH=CH-CH=CH-CH₂-.

Im Falle der Gruppierung CONR⁵R⁶ kommen als Reste in Frage z. B.:



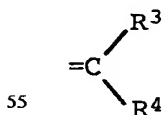
Im Falle der Gruppierung $\text{PO}(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$ kommen als Reste in Frage z. B.:



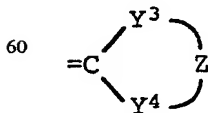
Weiter können zwei benachbarte Kohlenstoffatome der $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkylen- bzw. $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein, welcher gegebenenfalls mit einem oder mehreren Resten wie Halogen, z. B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylamino, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Dialkylamino, Hydroxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy substituiert sein kann, wobei die Alkylreste in den gegebenenfalls vorhandenen Substituenten bereits unter den zuvor aufgeführten $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylresten genannt sind. Zusammen mit dem Stickstoffatom der Gruppierung CONR^5R^6 können somit die Reste R^5 und R^6 Gruppierungen bilden, welche sich von den entsprechenden – gegebenenfalls substituierten – benzanellierten, N-heterocyclischen Verbindungen durch Ersatz des Wasserstoffatoms am Stickstoffatom ableiten. Solche Verbindungen sind z. B. Indol, 2,3-Dihydroindol, Tetrahydrochinolin oder Tetrahydroisochinolin.

Weiter kann der Rest R^5 der Gruppierungen CO_2R^5 , SO_2R^5 oder SO_3R^5 oder einer der Reste R^5 oder R^6 der Gruppierungen CONR^5R^6 oder $\text{PO}(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$ des Restes R^3 mit dem Rest R^5 der Gruppierungen CO_2R^5 , SO_2R^5 oder SO_3R^5 oder einem der Reste R^5 oder R^6 der Gruppierungen CONR^5R^6 oder $\text{PO}(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$ des Restes R^4 zusammen eine $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylen- oder $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkenylenbrücke bilden, welche im Falle einer C_1 -Alkylen- oder C_2 -Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppen substituiert sein kann. Bevorzugt ist hierbei als Substituent Methyl. Als $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylenbrücken kommen z. B. in Frage $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ sowie die bereits weiter oben exemplarisch aufgeführten $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkylenbrücken. $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkenylenbrücken wurden ebenfalls bereits weiter

Hierdurch sind anstelle der Einheit



in der oben gezeigten Formel I auch Ringsysteme der allgemeinen Formel

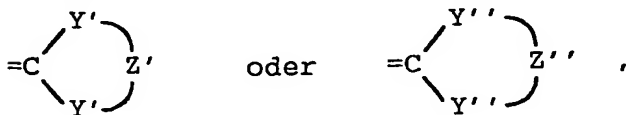


möglich, worin Y^3 und Y^4 jeweils unabhängig voneinander eine zweiwertige Gruppe $-\text{COO}-$, $-\text{CON}(\text{R}^5)-$ (bzw. $-\text{CON}(\text{R}^6)-$), $\text{SOO}-$, $-\text{SO}_2\text{O}-$, oder $-\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}-$ (bzw. $-\text{PO}(\text{OR}^6)\text{O}-$) und Z ebenfalls einer entsprechenden, bereits vorher exemplarisch aufgeführten und gegebenenfalls mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppen substituierten $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkylen- oder $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkenylenbrücke entspricht.

Vorzugsweise sind die Gruppen Y^3 und Y^4 gleich. Weiter kommen im Falle zweier gleicher Gruppen $-\text{COO}-$,

-CON(R⁵)- (bzw. -CON(R⁶)-) oder -SOO- C₁-, C₂-, C₃-, C₄- oder C₅-Alkylen- oder C₂-, C₃-, C₄- oder C₅-Alkenylenbrücken, im Falle zweier gleicher Gruppen -SO₂O oder -PO(OR⁵)O- (bzw. -PO(OR⁶)O-) vorzugsweise C₁-, C₂- oder C₃-Alkylen- oder C₂- oder C₃-Alkenylenbrücke in Betracht.

Bevorzugt entsprechen die Ringsysteme den Formeln



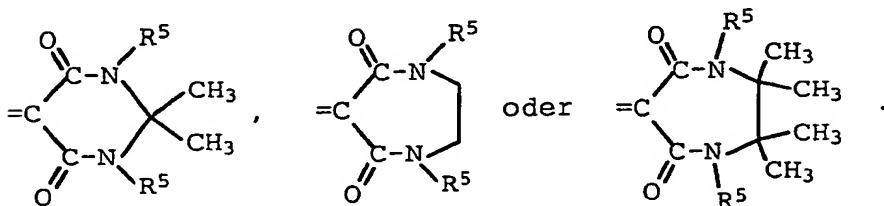
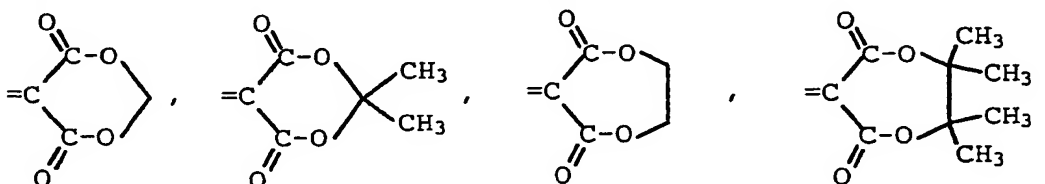
in welchen

Y' zwei gleichen Gruppen -COO-, -CON(R⁵)- (bzw. -CON(R⁶)-) oder -SOO-,

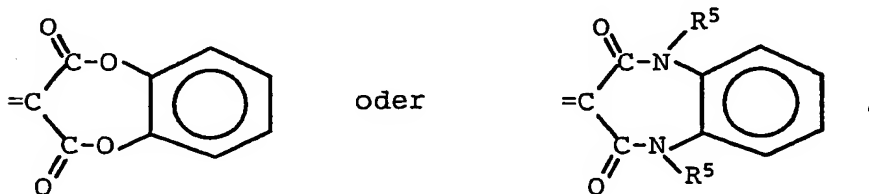
Y'' zwei gleichen Gruppen -SO₂O- oder -PO(OR⁵)O- (bzw. -PO(OR⁶)O-),

Z' einer Brücke -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -CH(CH₃)-CH₂-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)H-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-(CH₂)₂-C(CH₃)₂-, -CH=CH-, -CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH₂-CH=CH-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-CH=C(CH₃)-, -CH₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=CH-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH=CH-CH=CH-, -CH=C(CH₃)-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)=CH-CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)=C(CH₃)-C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH=CH-CH₂-CH=CH- oder -CH=CH-CH=CH-CH₂- und Z'' einer Brücke -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH(CH₃)-CH₂-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-, -CH=CH-, -CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-CH=C(CH₃)-, -CH₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=CH-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=C(CH₃)- oder -C(CH₃)₂-C(CH₃)C(CH₃)- entspricht.

Besonders bevorzugt entsprechen die Ringsysteme den Formeln



Weiter können zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C₂-C₅-Alkylen- oder C₂-C₅-Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierte Benzolringes sein. In Betracht kommen dabei Verbindungen der Formel I, in welchen die Einheit =C(R³)(R⁴) z. B. folgenden Gruppierungen entspricht:



wobei jeder der Benzolringe – neben den beiden Sauerstoff – bzw. Stickstoffatomen in 1- und 2-Stellung – noch ein oder mehrere weitere Substituenten wie z. B. Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy tragen kann. Bevorzugt sind zwei weitere Substituenten, wobei diese wiederum vorzugsweise gleich sind. Insbesondere sind diese C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino oder C₁-C₄-Alkoxy. Diese Substituenten befinden sich vorzugsweise in 3,6- oder 4,5-Stellung des Benzolrings. Die Alkylreste in den gegebenenfalls vorhandenen weiteren Substituenten wurden bereits unter den oben aufgeführten C₁-C₂₀-Alkylresten genannt.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel I verwendet, in der die Variablen folgende Bedeutung haben: R¹ und R² bedeuten jeweils unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino oder C₁-C₁₂-Dialkylamino.

R³ bedeutet CO₂R⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Thienyl.

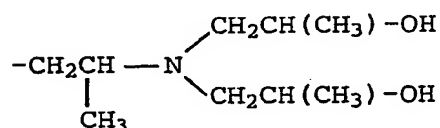
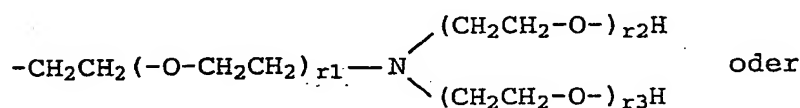
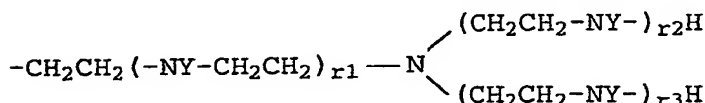
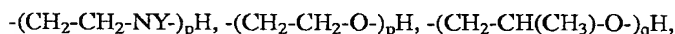
R⁴ bedeutet Wasserstoff, CO₂R⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl oder

unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Thienyl.

R³ und R⁴ können zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C₃-C₁₀-Cycloalkylen oder C₆-C₁₀-Bicycloalkylen bilden, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Carbonylgruppen ersetzt sein können. Auf solche C₃-C₁₀-Cycloalkylen oder C₆-C₁₀-Bicycloalkylen-Gruppen wurde bereits

Die Reste R⁵ und R⁶ bedeuten jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, in welchem bis zu vier Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu vier Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Thienyl.

Für die Reste R⁵ und R⁶ kommen als C₁-C₁₂-Alkyl, in welchem bis zu vier Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu vier Gruppen CH durch N ersetzt sind, z. B. in Frage:



wobei

p Werte von 1, 2, 3 oder 4 und

q Werte von 1, 2 oder 3 annehmen kann,

r₁ Werte von 0 oder 1 annehmen kann, r₂ und r₃ Werte von 1 oder 2 annehmen können und weiterhin gilt:

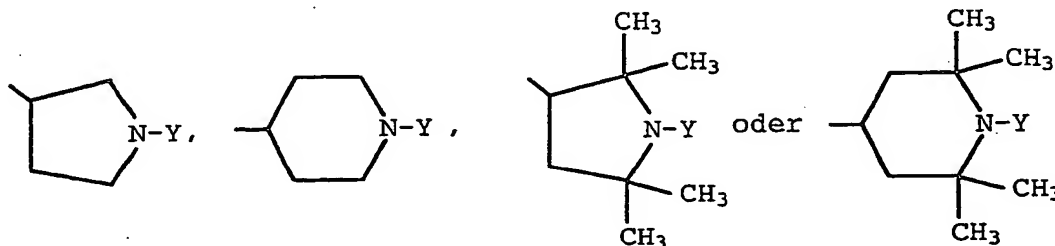
$$2 \leq r_1 + r_2 + r_3 \leq 3.$$

Y steht für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl, d. h. NY bezeichnet Gruppen NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl) oder N(C₆-C₁₀-Aryl).

Für die Reste R⁵ und R⁶ kommen als C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sind, ebenfalls solche bereits oben aufgeführten Ringsysteme in Betracht. NY ist in diesen Ringsystemen jedoch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl) oder N(C₆-C₁₀-Aryl).

Weiter können ein oder mehrere Wasserstoffatome der CH- oder CH₂-Gruppen in den Ringsystemen durch C₁-C₄-Alkyl ersetzt sein, wobei die Summe aus der Anzahl der Ringatome und der Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen kleiner oder gleich 10 ist. Solche gegebenenfalls vorhandenen C₁-C₄-Alkylsubstituenten wurden bereits unter den C₁-C₂₀-Alkylresten genannt. Bevorzugt ist als Substituent Methyl.

Vorzugsweise kommen Cycloalkylreste in Betracht, in welchen eine CH₂-Gruppe durch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl) oder N(C₆-C₁₀-Aryl) ersetzt ist und in welchen gegebenenfalls ein oder mehrere C₁-C₄-Alkylsubstituenten, vorzugsweise Methylsubstituenten, vorliegen, z. B. die bereits weiter oben aufgeführten Reste:



Beispiele für in Frage kommendes C₁-C₁₂-Alkyl in den Gruppen NY der Reste R⁵ und R⁶ wurden bereits bei den C₁-C₂₀-Alkylresten aufgeführt.

Beispiele für in Frage kommendes C₆-C₁₀-Aryl in den Gruppen NY sind z. B. gegebenenfalls mit einem C₁-C₄-Alkyl, mit bis zu zwei Methyl oder Ethyl oder mit bis zu vier Methyl substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes Naphthyl, wo-

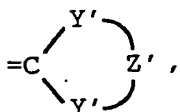
bei solche gegebenenfalls vorhandenen C₁-C₄-Alkylsubstituenten bereits unter den oben aufgeführten C₁-C₂₀-Alkylresten genannt sind.

Beispiele für Verbindungen der Formel I, in welchen R⁵ und R⁶ der Gruppierung CONR⁵R⁶ zusammen eine C₃-C₅-Alkylen- oder C₃-C₅-Alkenylenbrücke bilden, welche mit C₁-C₄-Alkylgruppen, vorzugsweise Methylgruppen, substituiert sein kann, wurden bereits weiter oben aufgeführt.

Beispiele für zusätzliche Benzanellierung solcher C₃-C₅-Alkylen- oder C₃-C₅-Alkenylenbrücken wurden ebenfalls weiter oben aufgeführt.

Weiter kann der Rest R⁵ der Gruppierung CO₂R⁵ oder einer der Reste R⁵ oder R⁶ der Gruppierung CONR⁵R⁶ des Restes R³ auch zusammen mit dem Rest R⁵ der Gruppierung CO₂R⁵ oder mit einem der Reste R⁵ oder R⁶ der Gruppierung CONR⁵R⁶ des Restes R⁴ eine C₁-C₄-Alkylen- oder C₂-C₄-Alkenylenbrücke bilden, welche im Falle einer C₁-Alkylen- oder C₂-Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, und in welcher zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C₂-C₄-Alkylen- oder C₂-C₄-Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein können. Solche resultierenden Ringsysteme wurden ebenfalls bereits weiter oben exemplarisch aufgeführt.

Bevorzugt entsprechen solche resultierenden Ringsysteme der bereits weiter oben gezeigten Formel

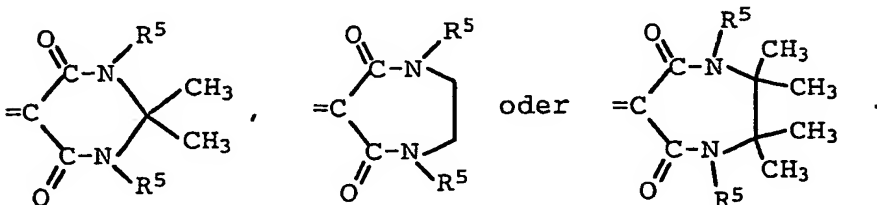
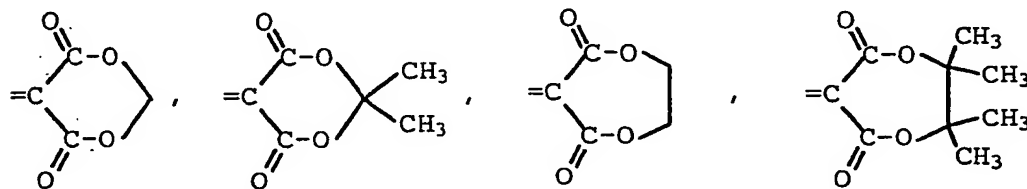


welche sich von der Einheit =C(R³)(R⁴) der Formel I ableitet und in welcher

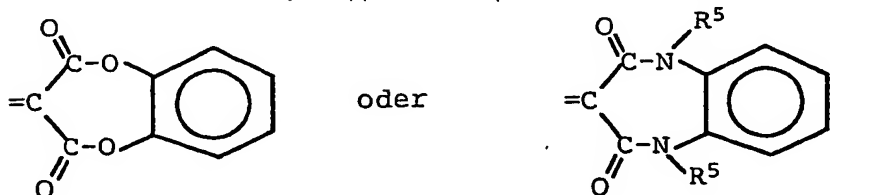
Y' zwei gleichen Gruppen -COO- oder -CON(R⁵)- (bzw. -CON(R⁶)-) und

Z' einer Brücke -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH(CH₃)-CH₂-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -C(CH₃)₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-(CH₂)₂-C(CH₃)₂-, -CH=CH-, -CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH₂-CH=CH-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-CH=C(CH₃)-, -CH₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=CH-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=C(CH₃)-, -CH=CH-CH=CH-, -CH=C(CH₃)-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)=CH-CH=C(CH₃)-, oder -C(CH₃)=C(CH₃)-C(CH₃)=C(CH₃)=C(CH₃) entspricht.

Besonders bevorzugt entsprechen solche Ringsysteme den ebenfalls bereits gezeigten Formeln



Weiter können zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C₂-C₄-Alkylen- oder C₂-C₄-Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein. In Betracht kommen dabei Verbindungen der Formel I, in welchen die Einheit =C(R³)(R⁴) folgenden, ebenfalls bereits gezeigten Gruppierungen entspricht:



wobei jeder der Benzolringe – neben den beiden Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen in 1- und 2-Stellung – noch ein oder mehrere weitere Substituenten tragen kann. Bezüglich möglicher Substituenten und deren Stellung im Benzolring gilt auch hier das bereits oben Gesagte.

n und m nehmen bevorzugt jeweils unabhängig voneinander Werte von 0, 1, 2 oder 3 an.

Beispiele für die übrigen bevorzugten Reste R¹ bis R⁶ sind bereits weiter oben mit aufgeführt worden.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel I verwendet, in der die Variablen folgende Bedeutung haben: R¹ und R² bedeuten jeweils unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₁-C₁₂-Alkoxy-carbonyl.

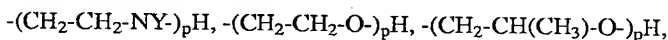
R³ bedeutet CO₂R⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶ oder CN.

R⁴ bedeutet Wasserstoff, CO₂R⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶ oder CN.

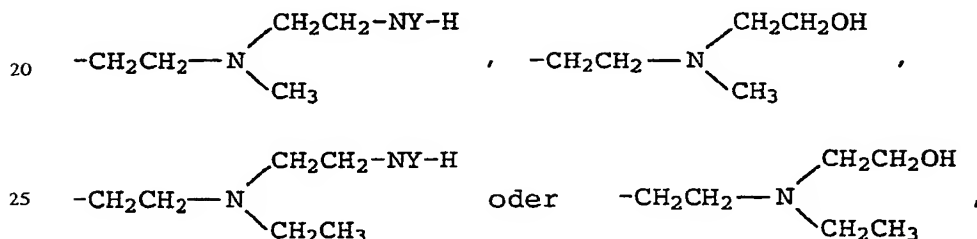
R³ und R⁴ können zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C₅-C₁₀-Cycloalkyliden oder C₆-C₁₀-Bicycloalkyliden bilden, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Carbonylgruppen ersetzt sein können. Auf solche C₅-C₁₀-Cycloalkyliden oder C₆-C₁₀-Bicycloalkyliden-Gruppen wurde bereits weiter oben eingegangen.

R⁵ und R⁶ bedeuten jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₈-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl.

Für die Reste R⁵ und R⁶ kommen als C₁-C₈-Alkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₈-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sind, z. B. in Frage:



wobei p Werte von 1 oder 2 annehmen kann,

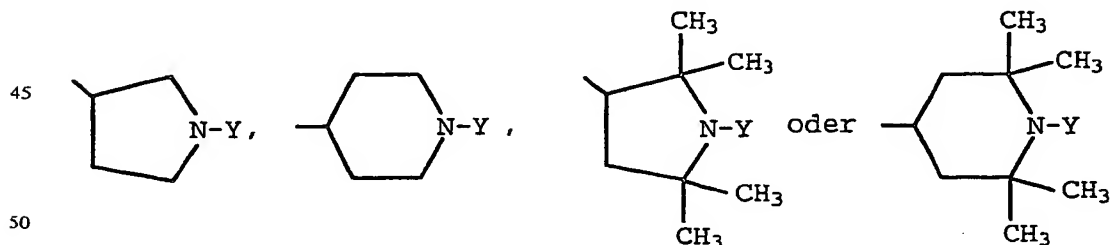


wobei Y für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl steht, d. h. NY bezeichnet Gruppen NH, N(C₁-C₈-Alkyl) oder N(C₆-C₁₀-Aryl).

Für die Reste R⁵ und R⁶ kommen als C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₈-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sind, ebenfalls solche bereits oben aufgeführten Ringsysteme in Betracht. NY ist in diesen Ringsystemen jedoch NH, N(C₁-C₈-Alkyl) oder N(C₆-C₁₀-Aryl).

Weiter können ein oder mehrere Wasserstoffatome der CH- oder CH₂-Gruppen in den Ringsystemen durch C₁-C₄-Alkyl ersetzt sein, wobei die Summe aus der Anzahl der Ringatome und der Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylgruppen kleiner oder gleich 10 ist. Solche gegebenenfalls vorhandenen C₁-C₄-Alkylsubstituenten wurden bereits unter den C₁-C₂₀-Alkylresten genannt. Bevorzugt ist als Substituent Methyl.

Vorzugsweise kommen Cycloalkylreste in Betracht, in welchen eine CH₂-Gruppe durch NH, N(C₁-C₈-Alkyl) oder N(C₆-C₁₀-Aryl) ersetzt ist und in welchen gegebenenfalls ein oder mehrere C₁-C₄-Alkylsubstituenten, vorzugsweise Methylsubstituenten, vorliegen, z. B. die bereits weiter oben aufgeführten Reste:



Beispiele für in Frage kommendes C₁-C₈-Alkyl in den Gruppen NY der Reste R⁵ und R⁶ wurden bereits bei den C₁-C₂₀-Alkylresten auf geführt.

Beispiele für in Frage kommendes C₆-C₁₀-Aryl in den Gruppen NY sind z. B. gegebenenfalls mit einem C₁-C₄-Alkyl, mit bis zu zwei Methyl oder Ethyl oder mit bis zu vier Methyl substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes Naphthyl, wobei solche gegebenenfalls vorhandenen C₁-C₄-Alkylsubstituenten bereits unter den oben auf geführten C₁-C₂₀-Alkylresten genannt sind.

Der Rest R⁵ der Gruppierung CO₂R⁵ oder einer der Reste R⁵ oder R⁶ der Gruppierung CONR⁵R⁶ des Restes R³ kann auch zusammen mit dem Rest R⁵ der Gruppierung CO₂R⁵ oder mit einem der Reste R⁵ oder R⁶ der Gruppierung CONR⁵R⁶ des Restes R⁴ eine C₁-C₄-Alkyl- oder C₂-C₄-Alkenylenbrücke bilden, welche im Falle einer C₁-Alkyl- oder C₂-Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann. Hierauf wurde ebenfalls bereits weiter oben eingegangen. Das dort Gesagte und die dort genannten Bevorzugungen gelten auch hier.

n und m nehmen jeweils unabhängig voneinander Werte von 0, 1, 2 oder 3 an.

Beispiele für die übrigen besonders bevorzugten Reste R¹ bis R⁶ sind bereits weiter oben mit aufgeführt worden.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel I verwendet, in welchen n und m jeweils 2 ist. Insbesondere befinden sich die beiden Reste R¹ und die beiden Reste R² jeweils in para- und ortho-Stellung. Insbesondere sind die beiden Reste R¹ und die beiden Reste R² jeweils untereinander gleich.

Weiter werden bevorzugt Verbindungen der Formel I verwendet, in welchen n und m jeweils 1 ist. Bevorzugt befinden sich die Reste R¹ und R² jeweils in para-Stellung.

Bevorzugt werden weiter Verbindungen der Formel I verwendet, in welchen die Reste R¹ und R² gleich sind.

Weiter werden bevorzugt Verbindungen der Formel I verwendet, in welchen die Reste R¹ und R² und n und m gleich sind.

Weiter werden bevorzugt Verbindungen der Formel I verwendet, in welchen n und m jeweils 0 ist.

Das durch die Verbindungen der Formel I erfindungsgemäß stabilisierte nicht lebende organische Material kann gegebenenfalls noch weitere Additive enthalten, z. B. Antioxidantien, Lichtstabilisierungsmittel, Metalldeaktivatoren, anti-statische Mittel, flammhemmende Mittel, Pigmente und Füllstoffe.

Antioxidantien und Lichtstabilisatoren, die neben den Verbindungen der Formel I zugesetzt werden können, sind z. B. Verbindungen auf der Basis sterisch gehinderter Phenole oder Schwefel oder Phosphor enthaltende Costabilisatoren.

Als derartige phenolische Antioxiationsmittel seien beispielsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, n-Octadecyl-β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Tri-methyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocya-nurat, 1,3,5-Tris-[β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-propionylethyl]-iso-cyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert.-butylbenzyl)-isocyanurat und Pentaerythrit-tetrakis-[β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat] er-wähnt.

Als phosphorhaltige Antioxidantien kommen beispielsweise Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Distearylpentaerythritdi-phosphit, Tris-(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris-(2-tert.-butyl-4-methylphe-nyl)-phosphit, Bis-(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-pentaerythritdiphosphit und Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphe-nylendiphosphit in Betracht.

Als Schwefel enthaltende Antioxiationsmittel seien beispielsweise Di-laurylthiodipropionat, Dimyristylthiodipropio-nat, Distearylthiodipropionat, Pentaerythrit-tetrakis-β-laurylthiopropionat und Pentaerythrit-tetrakis-(β-hexylthioprop-ionat) genannt. Weiterhin können Thiobisphenole wie 3,3'-Di-tert.-butyl-4,4'-dihydroxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfid zugesetzt werden.

Weitere Antioxidantien und Lichtstabilisatoren, die zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen I verwendet werden können, sind z. B. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Arylester von Hydroxyben-zoesäuren, α-Cyanozimtsäurederivate, Benzimidazolcarbonsäureanilide, Nickelverbindungen oder Oxalsäuredianilide.

Eine besonders gute Stabilisierung erhält man, wenn zu den Verbindungen der Formel I, gegebenenfalls neben weite-ren erwähnten Additiven, noch mindestens ein weiterer Lichtstabilisator aus der Verbindungsklasse der sterisch gehin-derten Amine in üblicher Konzentration zugesetzt wird.

Als sterisch gehinderte Amine kommen hierfür z. B. in Betracht:

Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, das Kondensations-produkt von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin mit Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt von N,N'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethyldiamin mit 4.tert.-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butan-tetra-carbonsäure, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), die Kondensationsprodukte von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinen mit Tetramethylolacetylendiharnstoffen.

Bevorzugt verwendet man die Verbindungen der Formel I, gegebenenfalls unter Zugabe ein oder mehrerer der vorher genannten Additive und/oder ein oder mehrerer weiterer Lichtstabilisatoren aus der Verbindungsklasse der sterisch ge-hinderten Amine, als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für Kunststoffe, Kunststoffdispersionen, Lacke oder photogra-phische Emulsionen oder Schichten.

Als Kunststoffe, die durch die Verbindungen der Formel I erfindungsgemäß stabilisiert werden können, seien bei-spielsweise genannt:

Polymere von Mono- und Diolefinen, wie z. B. Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybu-ten-1, Polyisopren, Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen oder Mischungen der genannten Po-lymeren,

Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, Polystyrol sowie Copolymere von Styrol oder α-Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Bu-tadien, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS),

Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymere, Polymere, die sich von α,β-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate, Polymethacrylate) Po-lyacrylamide und Polyacrylnitrile,

Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, z. B. Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat und

Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyphenylenether, Polyester, Polycarbonate, Polyoxymethylene, Polysul-fone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

Bevorzugt werden die Verbindungen der Formel I, gegebenenfalls unter Zugabe ein oder mehrerer der vorher genann-ten Additive und/oder ein oder mehrerer weiterer Lichtstabilisatoren aus der Verbindungsklasse der sterisch gehinderten Amine, zum Stabilisieren von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen, von Polycarbonaten, von Polyamiden, von Polyestern, von Polystyrol, von ABS und von Polyurethanen verwendet. Insbesondere können auch Folien aus den ge-nannten Kunststoffen stabilisiert werden.

Weiter können mit den Verbindungen der Formel I, gegebenenfalls unter Zugabe ein oder mehrerer der vorher genann-ten Additive und/oder ein oder mehrerer weiterer Lichtstabilisatoren aus der Verbindungsklasse der sterisch gehinderten Amine, erfindungsgemäß Kunststoffdispersionen und deren verfilmte Kunststoffprodukte stabilisiert werden. Diesen Di-spersionen werden die Verbindungen I vorzugsweise nach der Herstellung der Dispersion, gegebenenfalls unter Verwen-

dung von üblichen Dispergierhilfsmitteln, zugegeben. Bei entsprechender Substitution der Verbindungen I, z. B. mit CO_2H -, SO_3H - oder PO_3H_2 -Gruppen (hier bedeutet dann R^3 in Formel I CO_2R^5 , SO_3R^5 bzw. $\text{PO}(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$, mit R^5 bzw. R^6 gleich Wasserstoff), lassen sich aber auch Salze herstellen, welche in der Regel von sich aus ein gutes Löslichkeits- bzw. Dispergierverhalten in den Dispersionen zeigen.

Für solche Kunststoffdispersionen kommen unter den bereits erwähnten Polymeren bzw. Copolymeren solche in Frage, welche üblicherweise in Form einer Dispersion vorliegen können. Insbesondere sind dies Dispersionen auf Basis von

Copolymerisaten von Mono- oder Diolefinen mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Alkylacrylat-Copolymeren, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymeren, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren,

Polystyrol sowie Copolymeren von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadienen, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylaten, Styrol-Butadien-Ethylacrylaten, Styrol-Acrylnitril-Methacrylaten, Acrylnitril-Butadien-Styrolen (ABS) oder Methylmethacrylat-Butadien-Styrolen (MBS) oder

Polymeren, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie z. B. Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polyacrylamiden und Polyacrylnitrilen.

Weiterhin können mit den Verbindungen der Formel I, gegebenenfalls unter Zugabe ein oder mehrerer der vorher genannten Additive und/oder ein oder mehrerer weiterer Lichtstabilisatoren aus der Verbindungsklasse der sterisch gehinderten Amine, erfindungsgemäß Lacke stabilisiert werden, vor allem solche Lacke bzw. Lackierungen, welche in hohem Maße der Einwirkung von Umwelteinflüssen, wie Sonnenlicht und Hitze ausgesetzt sind. Dies sind z. B. Lacke für Außenanstriche oder Industrielackierungen. Weiter sind dies Lacke für Einbrennlackierungen, vor allem Fahrzeuglackierungen.

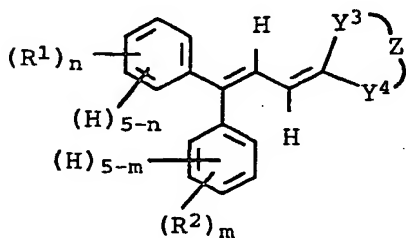
Weiterhin können mit den Verbindungen der Formel I erfindungsgemäß photographische Emulsionen oder photographische Schichten stabilisiert werden. Hierbei dienen die Verbindungen der Formel I vor allem als UV-Stabilisatoren und/oder UV-Filter, welche den negativen Einfluß der UV-Strahlung auf die Beständigkeit und das Belichtungsverhalten solcher Emulsionen oder Schichten reduzieren. Gegebenenfalls kann man auch hier, neben den für photographische Emulsionen oder Schichten üblichen Komponenten und Additiven, auch ein oder mehrere der vorher genannten Additive und/oder ein oder mehrere weitere Lichtstabilisatoren aus der Verbindungsklasse der sterisch gehinderten Amine zugeben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nicht lebendes organisches Material bzw. sind Kunststoffe, Kunststoffdispersionen, Lacke oder photographische Emulsionen oder Schichten, welches bzw. welche Verbindungen der Formel I enthalten.

Üblicherweise enthält das nicht lebende organische Material bzw. enthalten die Kunststoffe, Kunststoffdispersionen, Lacke oder photographische Emulsionen oder Schichten die Verbindungen der Formel I in einem Anteil von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in einem Anteil von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Material bzw. Kunststoff, Kunststoffdispersion, Lack oder photographischer Emulsion oder Schicht und Stabilisator und gegebenenfalls weiteren Additiven.

Selbstverständlich können auch mehrere der Verbindungen I zugegeben werden, wobei sich die vorher angegebenen Anteile dann natürlich auf die Summe der Anteile der zugegebenen Verbindungen der Formel I beziehen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind die neuen 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia



Ia,

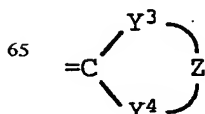
in der das Diensystem in der Z,Z-, Z,E-, E,Z-, oder E,E-Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 bedeuten jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_{20} -Alkylamino, C_1 - C_{20} -Dialkylamino, C_1 - C_{20} -Alkoxycarbonyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl.

Y^3 und Y^4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine zweiwertige Gruppe $-\text{COO}-$, $-\text{CON}(\text{R}^5)-$, $-\text{SOO}-$, $-\text{SO}_2\text{O}-$, oder $-\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}-$.

Z bedeutet eine C_1 - C_5 -Alkylen- oder C_2 - C_5 -Alkenylenbrücke, welche im Falle einer C_1 -Alkylen- oder C_2 -Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann, und in welcher zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C_2 - C_5 -Alkylen- oder C_2 - C_5 -Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein können.

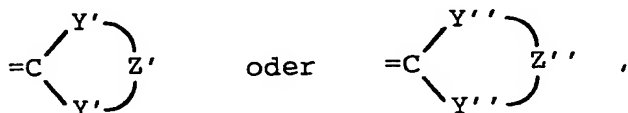
Beispiele für entsprechende Einheiten



wurden bereits weiter oben angesprochen.

Vorzugsweise sind die Gruppen Y^3 und Y^4 gleich. Weiter kommen im Falle zweier gleicher Gruppen $-\text{COO}-$, $-\text{CON}(\text{R}^5)-$ oder $-\text{SOO}-$ C_1- , C_2- , C_3- , C_4- oder C_5 -Alkylen- oder C_2- , C_3- , C_4- oder C_5 -Alkenylenbrücken, im Falle zweier gleicher Gruppen $-\text{SO}_2\text{O}-$ oder $-\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}-$ vorzugsweise C_1- , C_2- oder C_3 -Alkylen- oder C_2- oder C_3 -Alkenylenbrücke in Betracht.

Bevorzugt entsprechen die Ringsysteme den Formeln



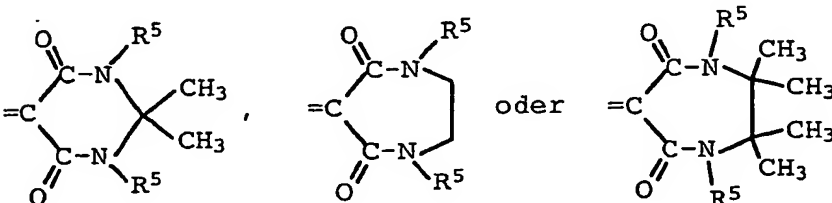
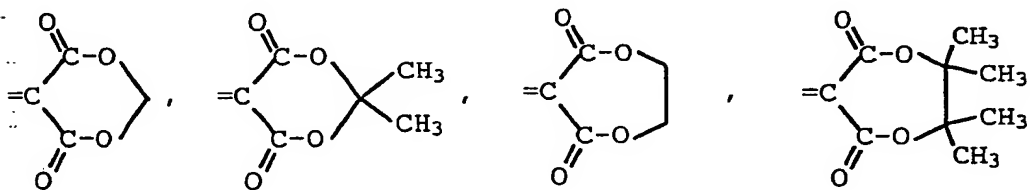
in welchen

Y' zwei gleichen Gruppen $-\text{COO}-$, $-\text{CON}(\text{R}^5)-$ oder $-\text{SOO}-$,

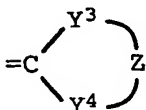
Y'' zwei gleichen Gruppen $-\text{SO}_2\text{O}$ oder $-\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}-$,

Z' einer Brücke $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ und Z'' einer Brücke $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)-$ entspricht.

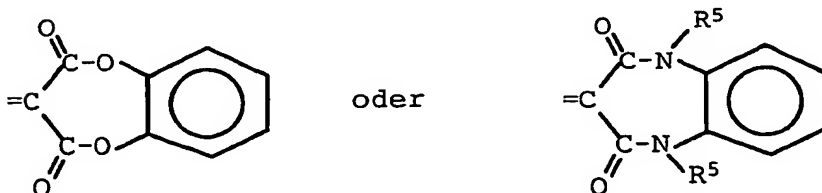
Besonders bevorzugt entsprechen die Ringsysteme den Formeln



Weiter können zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C_2 - C_5 -Alkylen- oder C_2 - C_5 -Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein. In Betracht kommen dabei Verbindungen der Formel Ia, in welchen die Einheit



z. B. folgenden Gruppierungen entspricht:



wobei jeder der Benzolringe – neben den beiden Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen in 1- und 2-Stellung – noch ein oder mehrere weitere Substituenten wie z. B. Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, C_1 - C_4 -Dialkylamino, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy tragen kann. Bevorzugt sind zwei weitere Substituenten, wobei diese wiederum vorzugsweise gleich sind. Insbesondere sind diese C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkylamino, C_1 - C_4 -Dialkylamino oder

C₁-C₄-Alkoxy. Diese Substituenten befinden sich vorzugsweise in 3,6- oder 4,5-Stellung des Benzolrings. Die Alkylreste in den gegebenenfalls vorhandenen weiteren Substituenten wurden bereits unter den oben aufgeführten C₁-C₂₀-Alkylresten genannt.

- Y³, Y⁴ und Z können auch zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C₃-C₁₀-Cycloalkylen, C₃-C₁₀-Cycloalkenyliden, C₆-C₁₀-Bicycloalkylen oder C₆-C₁₀-Bicycloalkenyliden bilden, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Carbonylgruppen ersetzt sein können.

Beispielhaft wurden C₃-C₁₀-Cycloalkyl-, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl-, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl- oder C₆-C₁₀-Bicycloalkenyl-Gruppen, aus welchen sich die C₃-C₁₀-Cycloalkylen-, C₃-C₁₀-Cycloalkenyliden-, C₆-C₁₀-Bicycloalkylen- oder C₆-C₁₀-Bicycloalkenyliden-Gruppen ableiten lassen, bereits weiter oben aufgeführt.

- R⁵ bedeutet Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, in welchem bis zu sechs Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl), N(C₆-C₂₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu sechs Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl), N(C₆-C₂₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl.

- Beispiele, in welchen R⁵ C₁-C₂₀-Alkyl bedeutet, in welchem bis zu sechs Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl), N(C₆-C₂₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu sechs Gruppen CH durch N ersetzt sind, oder R⁵ C₃-C₁₀-Cycloalkyl bedeutet, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl), N(C₆-C₂₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sind, wurden bereits weiter oben aufgeführt.

- n und m nehmen jeweils unabhängig voneinander Werte von 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 an.

- Beispiele für die übrigen Reste R¹ bis R⁶ der Verbindungen Ia sind bereits weiter oben mit aufgeführt worden.

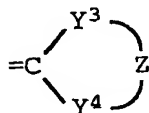
Beansprucht werden weiter 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² bedeuten jeweils unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino oder C₁-C₁₂-Dialkylamino.

- Y³ und Y⁴ bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine zweiwertige Gruppe -COO- oder -CON(R⁵)-.

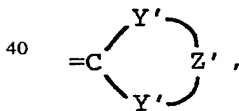
- Z bedeutet eine C₁-C₄-Alkylen- oder C₂-C₄-Alkenylenbrücke, welche im Falle einer C₁-Alkylen- oder C₂-Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, und in welcher zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C₂-C₄-Alkylen- oder C₂-C₄-Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein können, oder

Beispiele für entsprechende Einheiten



- wurden bereits weiter oben angesprochen.

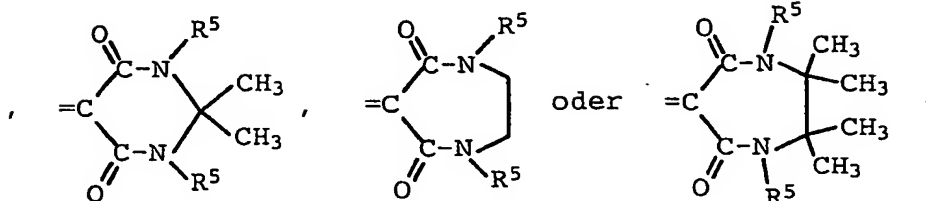
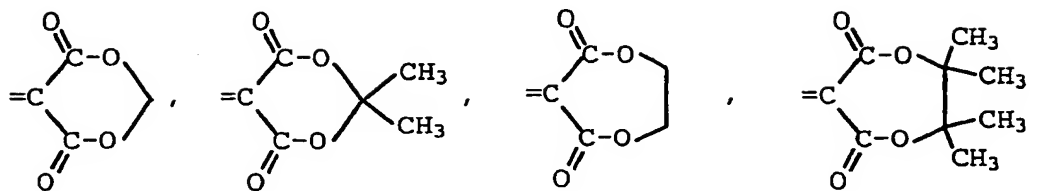
Bevorzugt entsprechen solche resultierenden Ringsysteme der bereits weiter oben gezeigten Formel



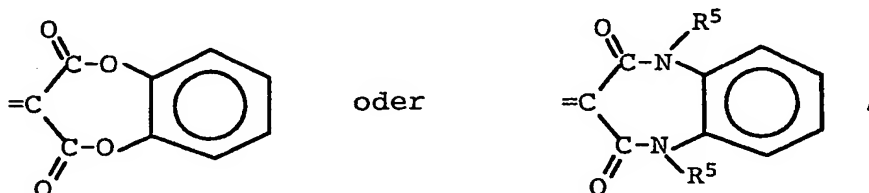
in welcher

- Y' zwei gleichen Gruppen -COO- oder -CON(R⁵)- und Z' einer Brücke -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH(CH₃)-CH₂-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -C(CH₃)₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-(CH₂)₂-C(CH₃)₂-, -CH=CH-, -CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH₂-CH=CH-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-CH=C(CH₃)-, -CH₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=CH-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH=CH-CH=CH-, -CH=C(CH₃)-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)=CH-CH=C(CH₃)- oder -C(CH₃)=C(CH₃)-C(CH₃)=C(CH₃)- entspricht.

Besonders bevorzugt entsprechen solche Ringsysteme den ebenfalls bereits gezeigten Formeln



Weiter können zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C₂-C₄-Alkylen- oder C₂-C₄-Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein. In Betracht kommen dabei Verbindungen der Formel Ia, in welchen die Einheit -C(R³)(R⁴) folgenden, ebenfalls bereits gezeigten Gruppierungen entspricht:



wobei jeder der Benzolringe – neben den beiden Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen in 1- und 2-Stellung – noch ein oder mehrere weitere Substituenten tragen kann. Bezüglich möglicher Substituenten und deren Stellung im Benzolring gilt auch hier das bereits oben Gesagte.

Y³, Y⁴ und Z können auch zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C₃-C₁₀-Cycloalkylen oder C₆-C₁₀-Bicycloalkylen bilden, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Carbonylgruppen ersetzt sein können.

Beispielhaft wurden C₃-C₁₀-Cycloalkyl- oder C₆-C₁₀-Bicycloalkyl-Gruppen, aus welchen sich die C₃-C₁₀-Cycloalkylen- oder C₆-C₁₀-Bicycloalkylen-Gruppen ableiten lassen, bereits weiter oben aufgeführt.

R⁵ bedeutet Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, in welchem bis zu vier Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu vier Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Thienyl.

Beispiele, in welchen R⁵ C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, in welchem bis zu vier Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu vier Gruppen CH durch N ersetzt sind, oder R⁵ C₃-C₁₀-Cycloalkyl bedeutet, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sind, wurden bereits weiter oben aufgeführt.

n und m jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3.

Beispiele für die übrigen Reste R¹ bis R⁶ der bevorzugten Verbindungen der Formel Ia sind bereits weiter oben mit aufgeführt worden.

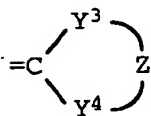
Beansprucht werden weiter 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² bedeuten jeweils unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₁-C₁₂-Alkoxycarbonyl.

Y³ und Y⁴ bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine zweiwertige Gruppe -COO- oder -CON(R⁵)-.

Z bedeutet eine C₁-C₄-Alkylen- oder C₂-C₄-Alkenylenbrücke, welche im Falle einer C₁-Alkylen- oder C₂-Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann.

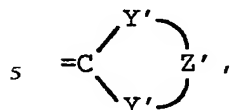
Beispiele für entsprechende Einheiten



wurden bereits weiter oben angesprochen.

Vorzugsweise sind die Gruppen Y³ und Y⁴ gleich. Weiter kommen im Falle zweier gleicher Gruppen -COO-, -CON(R⁵)- oder -SOO- C₁-, C₂-, C₃-, C₄- oder C₅-Alkylen- oder C₂-, C₃-, C₄- oder C₅-Alkenylenbrücken, im Falle zweier gleicher Gruppen -SO₂O- oder -PO(OR⁵)O- vorzugsweise C₁-, C₂- oder C₃-Alkylen- oder C₂- oder C₃-Alkenylenbrücke in Betracht.

Bevorzugt entsprechen solche resultierenden Ringsysteme der bereits weiter oben gezeigten Formel.

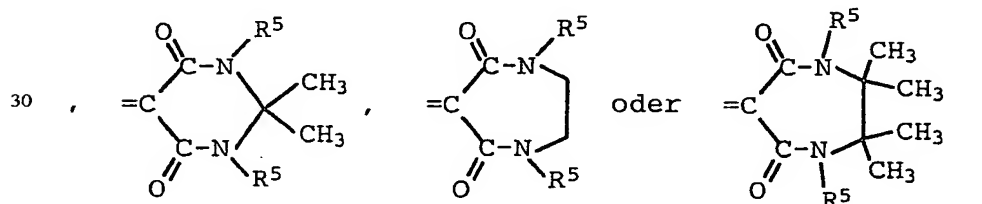
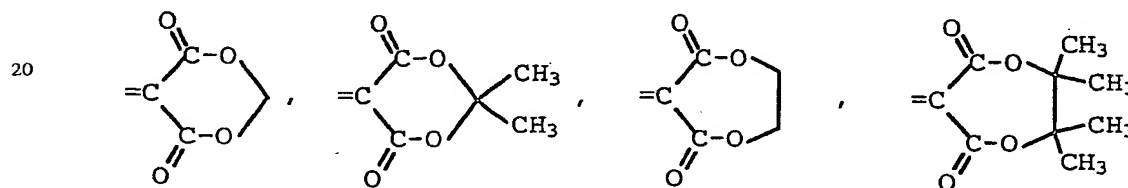


in welcher

Y' zwei gleichen Gruppen -COO- oder -CON(R⁵)- und

- 10 Z' einer Brücke -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH(CH₃)-CH₂-, -C(CH₃)₂-CH₂-, -C(CH₃)₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-C(CH₃)₂-, -CH(CH₃)-(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-(CH₂)₂-C(CH₃)₂-, -CH=CH-, -CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH₂-CH=CH-, -CH(CH₃)-CH=CH-, -CH₂-CH=C(CH₃)-, -CH₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=CH-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)₂-CH=C(CH₃)-, -C(CH₃)₂-C(CH₃)=C(CH₃)-, -CH=CH-CH=CH-, -CH=C(CH₃)-C(CH₃)=CH-, -C(CH₃)=CH-CH=C(CH₃)- oder -C(CH₃)=C(CH₃)-C(CH₃)=C(CH₃)- entspricht.

Besonders bevorzugt entsprechen solche Ringsysteme den ebenfalls bereits gezeigten Formeln



- 35 Y³, Y⁴ und Z können auch zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C₅-C₁₀-Cycloalkylen oder C₆-C₁₀-Bicycloalkylen bilden, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Carbo-nylgruppen ersetzt sein können.

Beispielhaft wurden C₅-C₁₀-Cycloalkyl- oder C₆-C₁₀-Bicycloalkyl-Gruppen, aus welchen sich die C₅-C₁₀-Cycloalky- liden- oder C₆-C₁₀-Bicycloalkylen-Gruppen ableiten lassen, bereits weiter oben aufgeführt.

- 40 R⁵ bedeutet Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₈-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl.

- Beispiele, in welchen R⁵ C₁-C₈-Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl bedeutet, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₈-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sind, wur- den bereits weiter oben aufgeführt.

n und m nehmen jeweils unabhängig voneinander Werte von 0, 1, 2 oder 3 an.

Beispiele für die übrigen Reste R¹ bis R⁶ der Verbindungen der Formel Ia sind bereits weiter oben mit aufgeführt wor- den.

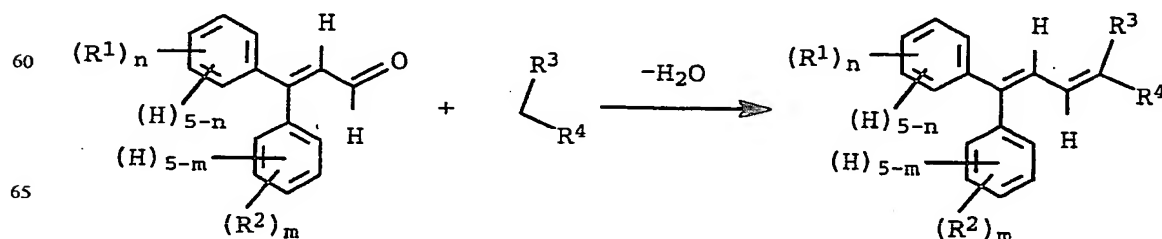
- Bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, in welchen n und in jeweils 2 ist. Insbesondere sind Verbindungen bevor- zugt, in welchen sich die beiden Reste R¹ und die beiden Reste R² jeweils in para- und ortho-Stellung befinden. Insbe- sondere sind die beiden Reste R¹ und die beiden Reste R² jeweils untereinander gleich.

Bevorzugt sind weiter Verbindungen der Formel Ia, in welchen n und m jeweils 1 ist. Insbesondere sind Verbindungen bevorzugt, in welchen sich die Reste R¹ und R² jeweils in para-Stellung befinden.

- Weiter sind bevorzugt Verbindungen der Formel Ia, in welchen die Reste R¹ und R² gleich sind.

- 55 Bevorzugt sind weiter Verbindungen der Formel Ia, in welchen n und m jeweils 0 ist.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I werden vorteilhaft nach der Gleichung

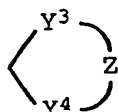


durch Kondensation hergestellt, wobei R¹ bis R⁴ die in Formel I genannte Bedeutung haben. Sinngemäß gilt dies auch für

die Herstellung der Verbindungen der Formel Ia, wobei dann anstelle des Reaktanden



der Reaktand



einzusetzen ist.

Die oben genannte Kondensation kann sowohl basen- als auch säurekatalysiert erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind:

tertiäre Amine, wie z. B. Pyridin, Morpholin, Triethylamin, Triethanolamin;

sekundäre Amine, wie z. B. Piperidin, Dimethylamin, Diethylamin;

NH_3 , NaNH_2 , KNH_2 , NH_4OAc ;

basisches Aluminiumoxid, basischer Ionenaustauscher;

Na_2CO_3 , K_2CO_3 ;

saure Katalysatoren, wie z. B. Eisessig, Ameisensäure, Propionsäure;

HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ;

saurer Ionenaustauscher.

Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 50 mol-%, bevorzugt 0,5 bis 20 mol-%, der Menge des eingesetzten Aldehyds.

Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 150°C, besonders 30 bis 100°C, besonders bevorzugt 40 bis 80°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

Als Lösungsmittel können Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Isopropanol, Aromaten, wie z. B. Toluol oder Xylol, Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Heptan oder Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Chloroform oder Dichlormethan, Diglycol oder Tetrahydrofuran eingesetzt werden. Die Reaktion kann aber auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

Es ist auch möglich, ausgehend von Methyl- oder Ethylestern, längerkettige Ester durch Umesterungsreaktionen in Gegenwart eines basischen Katalysators herzustellen.

Für die Umesterung geeignete Katalysatoren sind:

basische Alkali- und Erdalkalisalze, bevorzugt solche, die weder in den Edukten noch in den Produkten löslich sind und sich nach Reaktionsende leicht abtrennen lassen, besonders bevorzugt: Natrium-, Kalium- oder Calciumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat;

Erdalkalioxide, bevorzugt Calcium- oder Magnesiumoxid und basische Zeolithe.

Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 1 bis 80 mol-%, bevorzugt 5 bis 50 mol-%, der Menge des eingesetzten Esters.

Die Menge an eingesetzten Alkohol muß mindestens äquimolar zur eingesetzten Menge an Ausgangsester sein. Bevorzugt werden Mengen von 200 bis 500 mol-% des Alkohols verwendet.

Die Entfernung des gebildeten Methanols oder Ethanols erfolgt destillativ.

Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 50 bis 250°C, besonders 60 bis 150°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

Als Lösungsmittel können inerte, höher siedende Verbindungen wie Xylole, aber auch Toluol oder Gemische der eingesetzten Alkohole mit flüssigen, kurzkettigen Alkanen wie Hexan und Heptan, eingesetzt werden. Bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei in dem eingesetzten Alkohol.

Die Umesterung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Fahrweise leitet man die Reaktionspartner vorzugsweise über ein Festbett aus einer unlöslichen Base.

Für den Fall, daß R^3 verschieden von R^4 ist, können die Verbindungen der Formel I prinzipiell in ihren verschiedenen geometrischen Isomeren, d. h. mit einem Z,Z; Z,E; E,Z und/oder E,E-konfigurierten Diensystem, vorliegen. Bevorzugt als kosmetische Lichtschutzmittel sind die all-E- und/oder all-Z-Isomeren, ganz besonders bevorzugt sind die all-E-Isomeren.

Ist R^3 gleich R^4 , so kann die C-C Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 (in Nachbarstellung zum Diarylsystem) in der E- und/oder Z-Konfiguration, bevorzugt in der Z-Konfiguration vorliegen.

Nachfolgend wurde ein Vergleich der Photostabilitäten von erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen (4,4-diarylsubstituierte Butadiene) und Verbindungen entsprechend dem Stand der Technik (monoarylsubstituierte Butadiene) durchgeführt.

Standardisierte Methode zur Bestimmung der Photostabilität

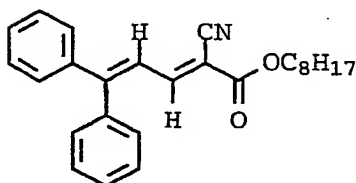
Eine 5 gew.-%ige alkoholische Lösung des zu prüfenden Lichtschutzmittels wird mittels einer Eppendorfpipette (20 µl) auf die Auffräsung eines Glasplättchens aufgetragen. Durch die Anwesenheit des Alkohols verteilt sich die Lösung gleichmäßig auf der aufgerauten Glasoberfläche. Bei der Prüfung werden jeweils 4 Glasplättchen bestrahlt. Die Ab-

dampfzeit und die Bestrahlung betragen je 30 Minuten. Die Glasplättchen werden während des Bestrahle-
 Wasserkühlung, die sich am Boden des Testgeräts befindet, leicht gekühlt. Die Temperatur innerhalb des Testgeräts be-
 trägt während der Bestrahlung 40°C. Nachdem die Proben bestrahlt worden sind, werden sie mit Ethanol in einen dunk-
 len 50-ml-Meßkolben gewaschen und mit dem Photometer vermessen. Die Blindproben werden ebenso auf Glasplätt-
 chen aufgetragen und 30 Minuten bei Raumtemperatur abgedampft. Wie die anderen Proben werden sie mit Ethanol ab-
 gewaschen und auf 100 ml verdünnt und vermessen.

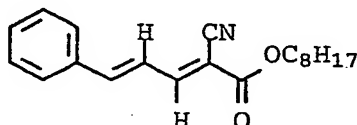
Vergleichsversuche bezüglich Photostabilität

Beispiel 1

Es wurden die beiden nachfolgenden Verbindungen bezüglich ihrer Photostabilität miteinander verglichen.



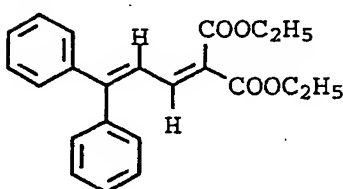
Photostabilität: 98%



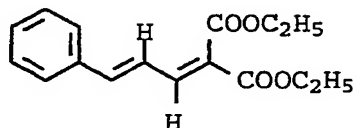
Photostabilität: 0%

Beispiel 2

Es wurden die beiden nachfolgenden Verbindungen bezüglich ihrer Photostabilität miteinander verglichen.



Photostabilität: 98%



Photostabilität: 27%

Die Prozentzahlen geben an, welcher Anteil der entsprechenden Verbindung nach der Bestrahlung noch vorhanden ist.

Herstellbeispiele

Die Verbindungen 1 bis 19 der nachfolgenden Tabelle 1 wurden nach den folgenden Herstellvorschriften synthetisiert. In Formel I ist für alle Verbindungen n und m gleich 0. Durch "*" wird dabei in der Tabelle 1 dasjenige Kohlenstoffatom bezeichnet, welches Bestandteil der Butadieneinheit der Formel I ist. λ_{max} bezeichnet die Wellenlänge (in nm) der maximalen Extinktion der entsprechenden Verbindung.

Herstellvorschrift für Verbindungen 1 bis 17

Die Verbindung 1 der Tabelle 1 wurde wie folgt erhalten:
 0,1 mol β -Phenylzimtaldehyd und 0,1 mol Malonsäurediethylester werden in 100 ml Ethanol gelöst, mit je 1 ml Piperidin und Eisessig versetzt und 5 h auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und auf 0°C abgekühlt, wobei das Produkt auskristallisiert. Man trocknet im Vakuum und erhält 29,5 g (85% d. Th.) der Verbindung 1 als hellgelbe Kristalle. Reinheit: > 99% (GC).

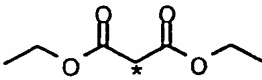
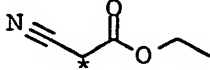
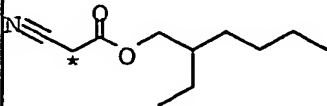
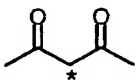
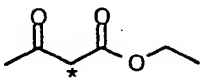
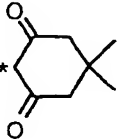
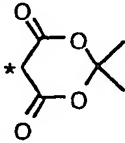
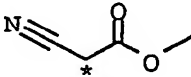
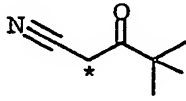

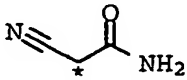
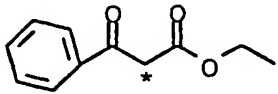
Die Verbindungen 2 bis 17 wurden analog erhalten.

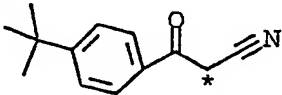
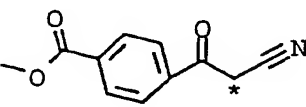
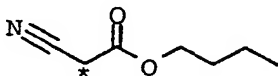
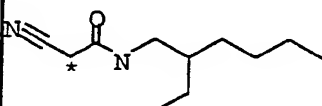
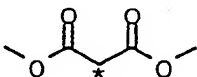
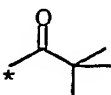
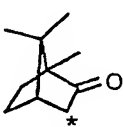
Herstellvorschrift für Verbindungen 18 und 19

Die Verbindung 19 der Tabelle 1 wurde wie folgt erhalten:
 0,1 mol Campher in 40 ml Xylol werden mit 0,1 mol KOH versetzt und auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird über 6 h langsam eine Lösung von 0,105 mol β -Phenylzimtaldehyd in Xylol zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser versetzt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Solvens wird der ölige Rückstand aus Methanol/Wasser kristallisiert. Man erhält 22 g (64%) farblose Kristalle der Verbindung 19. Reinheit 99% (HPLC, Isomeren-Gemisch).

Verbindung 18 der Tabelle 1 wurde analog erhalten.

Tabelle 1

Verbindung	$\begin{array}{c} R^3 \\ \\ * - C - R^4 \end{array}$	λ_{\max} (nm)
1		335
2		360
3		358
4		344
5		342
6		390
7		384
8		360
9		368
10		368
11		356
12		336

Verbindung	$\begin{array}{c} R^3 \\ \diagup \\ * \\ \diagdown \\ R^4 \end{array}$	λ_{\max} (nm)
13		374
14		382
15		356
16		350
17		334
18		334
19		338

Stabilisierung von Polystyrol

Zur Beurteilung der Stabilisierungswirkung werden 0,2 Gew.-% der Verbindung 1 der Tabelle 1 in Polystyrol 168 N (Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen) eingearbeitet. Dazu wird das Polystyrol-Granulat mit dem Stabilisator in einer Glasflasche durch Rollen auf einem Rollbett vorgemischt und anschließend über einen Schneckenextruder bei einer Masstemperatur von 200°C gelöst und granuliert. Aus dem erhaltenen, stabilisierten Granulat werden über eine Spritzgußmaschine bei 200°C rechteckige Prüfkörper mit den Maßen 60 mm × 45 mm × 2 mm hergestellt. Entsprechend erfolgt die Herstellung eines unstabilisierten, eines mit Uvinul® 3008 stabilisierten und eines mit Tinuvin® P stabilisierten Prüfkörpers.

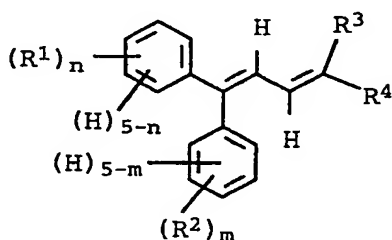
Die Prüfkörper werden in einem Schnellbewitterungsgerät WOM CI 65 (Fa. Atlas & Co., Chicago) bis zu einer Dauer von 1500 h belichtet. Der Photoabbau der Prüfkörper, und damit verbunden deren zunehmende Verfärbung (Gelbfärbung), wird kolorimetrisch mittels der in der Tabelle 2 angegebenen Yellowness-Indices bei den angegebenen Bewitterungsdauern ermittelt.

Tabelle 2

Bewitterungs- dauer (in h)	0	500	1000	1500
Uvinul 3008	5,5	7,3	8,6	9,3
Tinuvin P	5,4	7,1	8,2	9,0
Verbindung 1	5,6	5,7	5,8	6,5

Patentansprüche

1. Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I



I,

in der das Diensystem in der Z,Z-, Z,E-, E,Z-, oder E,E-Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Reste folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkylamino, C₁-C₂₀-Dialkylamino, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

R³ CO₂R⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, SO₂R⁵, SO₃R⁵, PO(OR⁵)(OR⁶), C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

R⁴ Wasserstoff, CO₂R⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, SO₂R⁵, SO₃R⁵, PO(OR⁵)(OR⁶), C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl, oder

R³ und R⁴ bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C₃-C₁₀-Cycloalkyliden, C₃-C₁₀-Cycloalkenyliden, C₆-C₁₀-Bicycloalkyliden oder C₆-C₁₀-Bicycloalkenyliden, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Carbonylgruppen ersetzt sein können,

R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, in welchem bis zu sechs Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl), N(C₆-C₂₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu sechs Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl), N(C₆-C₂₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl, oder

die Reste R⁵ und R⁶ der Gruppierungen CONR⁵R⁶ oder PO(OR⁵)(OR⁶) bilden zusammen eine C₂-C₅-Alkylen- oder C₂-C₅-Alkenylenbrücke, welche im Falle einer C₂-Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, und in welcher zwei benachbarte Kohlenstoffatome Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein können, oder

der Rest R³ der Gruppierungen CO₂R⁵, SO₂R⁵ oder SO₃R⁵ oder einer der Reste R⁵ oder R⁶ der Gruppierungen CONR⁵R⁶ oder PO(OR⁵)(OR⁶) des Restes R³ bildet mit dem Rest R⁵ der Gruppierungen CO₂R⁵, SO₂R⁵ oder SO₃R⁵ oder einem der Reste R⁵ oder R⁶ der Gruppierungen CONR⁵R⁶ oder PO(OR⁵)(OR⁶) des Restes R⁴ zusammen eine C₁-C₅-Alkylen- oder C₂-C₅-Alkenylenbrücke, welche im Falle einer C₁-Alkylen- oder C₂-Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, und in welcher zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C₂-C₅-Alkylen- oder C₂-C₅-Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein können, und

n und m jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für nicht lebendes organisches Material.

2. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₁₂-Alkyl-amino oder C₁-C₁₂-Dialkylamino,

R³ CO₂R⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Thienyl,

R⁴ Wasserstoff, CO₂R⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Thienyl, oder

R³ und R⁴ bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C₃-C₁₀-Cycloalkyliden oder C₆-C₁₀-Bicycloalkyliden, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Carbonylgrup-

pen ersetzt sein können,

R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, in welchem bis zu vier Gruppen CH_2 durch NH , $N(C_1$ - C_{12} -Alkyl), $N(C_6$ - C_{10} -Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu vier Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH_2 durch NH , $N(C_1$ - C_{12} -Alkyl), $N(C_6$ - C_{10} -Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C_2 - C_{12} -Alkenyl, C_6 - C_{10} -Bicycloalkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Thienyl, oder die Reste R^5 und R^6 der Gruppierung $CONR^5R^6$ bilden zusammen eine C_3 - C_5 -Alkylen- oder C_3 - C_5 -Alkenylenbrücke, welche mit bis zu vier C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann und in welcher zwei benachbarte Kohlenstoffatome Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein können, oder der Rest R^5 der Gruppierung CO_2R^5 oder einer der Reste R^5 oder R^6 der Gruppierung $CONR^5R^6$ des Restes R^3 bildet mit dem Rest R^5 der Gruppierung CO_2R^5 oder mit einem der Reste R^5 oder R^6 der Gruppierung $CONR^5R^6$ des Restes R^4 zusammen eine C_1 - C_4 -Alkylen- oder C_2 - C_4 -Alkenylenbrücke, welche im Falle einer C_1 -Alkylen- oder C_2 -Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann, und in welcher zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C_2 - C_4 -Alkylen- oder C_2 - C_4 -Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein können, und n und m jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der die Variablen folgende Bedeutung haben: R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder C_1 - C_{12} -Alkoxycarbonyl;

R^3 CO_2R^5 , COR^5 , $CONR^5R^6$ oder CN , R^4 Wasserstoff, CO_2R^5 , COR^5 , $CONR^5R^6$ oder CN , oder R^3 und R^4 bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C_5 - C_{10} -Cycloalkylen- oder C_6 - C_{10} -Bicycloalkylen, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch Carbonylgruppen ersetzt sein können,

R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH_2 durch NH , $N(C_1$ - C_8 -Alkyl), $N(C_6$ - C_{10} -Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_6 - C_{10} -Bicycloalkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, oder

der Rest R^5 der Gruppierung CO_2R^5 oder einer der Reste R^5 oder R^6 der Gruppierung $CONR^5R^6$ des Restes R^3 bildet mit dem Rest R^5 der Gruppierung CO_2R^5 oder mit einem der Reste R^5 oder R^6 der Gruppierung $CONR^5R^6$ des Restes R^4 zusammen eine C_1 - C_4 -Alkylen- oder C_2 - C_4 -Alkenylenbrücke, welche im Falle einer C_1 -Alkylen- oder C_2 -Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann, und

n und m jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3.

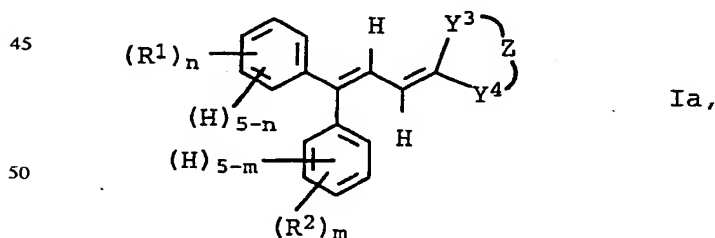
4. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren für Kunststoffe, Kunststoffdispersionen, Lacke oder photographische Emulsionen oder Schichten.

5. Nicht lebendes organisches Material, enthaltend Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren.

6. Kunststoffe, Kunststoffdispersionen, Lacke und photographische Emulsionen oder Schichten, enthaltend Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Lichtschutzmittel und Stabilisatoren.

7. Materialien nach den Ansprüchen 5 oder 6, enthaltend 0,01 bis 5 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge des Materials und der Verbindungen der Formel I) von Verbindungen der Formel I.

8. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia



55 in der das Diensystem in der Z,Z-, Z,E-, E,Z-, oder E,E-Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_{20} -Alkylamino, C_1 - C_{20} -Dialkylamino, C_1 - C_{20} -Alkoxycarbonyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl,

Y^3 und Y^4 jeweils unabhängig voneinander eine zweiwertige Gruppe $-COO-$, $-CON(R^5)-$, $-SOO-$, $-SO_2O-$, oder $-PO(OR^5)O-$,

Z eine C_1 - C_5 -Alkylen- oder C_2 - C_5 -Alkenylenbrücke, welche im Falle einer C_1 -Alkylen- oder C_2 -Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann, und in welcher zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C_2 - C_5 -Alkylen- oder C_2 - C_5 -Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein können, oder

Y^3 , Y^4 und Z bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C_3 - C_{10} -Cycloalkylen-, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl-, C_6 - C_{10} -Bicycloalkylen- oder C_6 - C_{10} -Bicycloalkenyl-, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch Carbonylgruppen ersetzt sein können,

R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, in welchem bis zu sechs Gruppen CH_2 durch NH , $N(C_1$ - C_{20} -Alkyl), $N(C_6$ - C_{20} -Aryl)

und/oder Sauerstoff und/oder bis zu sechs Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₂₀-Alkyl), N(C₆-C₂₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkenyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl, und

n und m jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 oder 5.

9. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino oder C₁-C₁₂-Dialkylamino,

Y³ und Y⁴ jeweils unabhängig voneinander eine zweiwertige Gruppe -COO- oder -CON(R⁵)-,

Z eine C₁-C₄-Alkylen- oder C₂-C₄-Alkenylenbrücke, welche im Falle einer C₁-Alkylen- oder C₂-Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, und in welcher zwei benachbarte Kohlenstoffatome der C₂-C₄-Alkylen- oder C₂-C₄-Alkenylenbrücke Bestandteil eines unsubstituierten oder substituierten anellierten Benzolringes sein können, oder

Y³, Y⁴ und Z bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C₃-C₁₀-Cycloalkylen oder C₆-C₁₀-Bicycloalkylen, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Carbonylgruppen ersetzt sein können,

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, in welchem bis zu vier Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu vier Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₁₂-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Thienyl, und

n und m jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3.

10. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₁-C₁₂-Alkoxycarbonyl,

Y³ und Y⁴ jeweils unabhängig voneinander eine zweiwertige Gruppe -COO- oder -CON(R⁵)-,

Z eine C₁-C₄-Alkylen- oder C₂-C₄-Alkenylenbrücke, welche im Falle einer C₁-Alkylen- oder C₂-Alkenylenbrücke mit bis zu zwei, in den übrigen Fällen mit bis zu vier C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann, oder

Y³, Y⁴ und Z bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, ein C₃-C₁₀-Cycloalkylen oder C₆-C₁₀-Bicycloalkylen, in welchem jeweils bis zu vier nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Carbonylgruppen ersetzt sein können,

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl, in welchem bis zu zwei Gruppen CH₂ durch NH, N(C₁-C₈-Alkyl), N(C₆-C₁₀-Aryl) und/oder Sauerstoff und/oder bis zu zwei Gruppen CH durch N ersetzt sein können, C₂-C₈-Alkenyl, C₆-C₁₀-Bicycloalkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, und

n und m jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)